

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11124483 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 05 . 99**

(51) Int. Cl
C08L 33/00
C08K 5/103
// C08F 2/22
C08F 20/10

(21) Application number: **09290878**

(22) Date of filing: **23 . 10 . 97**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor:
KINOSHITA MASASHI
HIRATA KEIICHIRO
SHIRAGA JUN
YOSHINO FUMIO

(54) PLASTISOL COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREFROM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition that shows good sol physical properties and can form cured coating layer of excellent water resistance by formulating a plasticizer to an acrylic resin prepared by the soap-free emulsion polymerization.

SOLUTION: This composition comprises (A) a particular acrylic resin prepared by the soap-free emulsion polymerization (the polymerization in no need of an emulsifier) and (B a plasticizer). In a preferred

embodiment, the component A is prepared by emulsion polymerization of (ii) an ethylenically unsaturated monomer component in the presence of (i) an emulsification component that has an acid value of 30-3000, a weight-average molecular weight of $\approx 100,000$, a glass transition point (Tg) of -60-30°C, and additionally contains carboxyl group-containing polymer and/or its alkali salt in which 10-50 mol.% of carboxyl groups are neutralized with ammonia where the weight ratio of the component i to the component ii is 1/1-1/100.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124483

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 33/00

C 0 8 K 5/103

C 0 8 K 5/103

// C 0 8 F 2/22

C 0 8 F 2/22

20/10

20/10

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-290878

(22) 出願日

平成9年(1997)10月23日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 木之下 正史

大阪府大阪狭山市大野台6-5-11

(72) 発明者 平田 敬一郎

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(72) 発明者 白髪 潤

大阪府泉南郡熊取町希望ヶ丘3-17-17

(72) 発明者 吉野 文夫

大阪府泉大津市尾井千原町3-5-504

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル組成物及び成形物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、可塑剤への分散性、相溶性に優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ耐水性に優れた硬化塗膜を成膜できるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物及び成形物を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、アクリル樹脂の乳化重合で乳化剤を添加せずにカルボキシル基含有重合体 [A-1] の存在下で、エチレン性不飽和単量体成分 [A-2] を重合し、得られた乳化重合液を噴霧乾燥して得たアクリル系樹脂粉末 (A)、可塑剤 (B) とからなるプラスチゾル組成物及び成形物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ソープフリー乳化重合方法で得られた粉粒状アクリル系樹脂 (A) と可塑剤 (B) とからなることを特徴とするプラスチゾル組成物。

【請求項 2】 粉粒状アクリル系樹脂 (A) が、[A-1] 酸価 30～300 のカルボキシル基含有重合体及び／又はそのアルカリ塩からなる乳化成分存在下に、[A-2] エチレン性不飽和単量体成分を乳化重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 3】 カルボキシル基含有重合体 [A-1] と、エチレン性不飽和単量体 [A-2] との重量割合が、固形分比で 1/1～1/100であることを特徴とする請求項 2 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 4】 カルボキシル基含有重合体 [A-1] が、-60～30℃のガラス転移温度 (T_g)、重量平均分子量が 100,000 以上であることを特徴とする請求項 2 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 5】 カルボキシル基含有重合体 [A-1] が、該重合体中の全カルボキシル基の 10～50 モル% がアンモニアで中和されたものであることを特徴とする請求項 2 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 6】 可塑剤 (B) が、安息香酸エステルであることを特徴とする請求項 1～5 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかのプラスチゾル組成物を用いたことを特徴とする成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉粒状アクリル系樹脂 (A) を可塑剤 (B) に分散させたアクリルプラスチゾルに関し、詳しくはスプレッドコーティング、ディップ成形、スラッシュ成形、スプレー塗装等の成形加工法で、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング等の分野で広く利用される、シート性、耐水性、相溶性に優れたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物及び成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチゾル組成物は、塩化ビニル樹脂系のものが知られており、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング、塩ビ塗装鋼板等の分野で広く使用されているが、近年、環境問題から他の樹脂への転換が求められてきている。

【0003】 このため、アクリル系樹脂粉粒体に可塑剤を配合し、さらに必要に応じて、充填剤やその他の添加剤を配合してアクリル樹脂系プラスチゾルとして成形、加工する方法が提案されてきた。ところが塩化ビニル樹脂の場合と異なり、アクリル樹脂はジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用いた場合、前記樹脂粉粒体への相溶性が劣るため、硬化後の塗膜表面に可塑剤がブ

ードアウトしやすいという問題点を有しており、実用上使用することができない。そのため、可塑剤との相溶性などの物性バランスを向上する手段として、メタクリル酸メチルポリマーに長鎖のアルキルエステルモノマーやブタジエン等を共重合させたものが提案されている (特公昭 55-16177 号公報、特公昭 58-22043 号公報、特公昭 63-66861 号公報、特公平 4-24378 号公報)。

【0004】 更にはメタクリル酸などのカルボキシル基含有成分等を共重合させた重合体が提案されている (特開平 6-220336 号公報)。ところが、樹脂と可塑剤との相溶性が改善されるのと反比例してプラスチゾルが増粘して粘度安定性が低下したり、更にメタクリル酸メチルのホモポリマーに上記のようなモノマーを共重合するとポリマーが軟質化したり、特に水に浸漬後の機械的強度が低下する等という新たな問題があった。

【0005】 これらのプラスチゾル用樹脂は、一般に界面活性剤 (乳化剤) の存在下にエチレン性不飽和単量体及びラジカル生成触媒を加えて乳化重合することにより製造されている。ここに於いて乳化剤は重合中の系の安定性を保持すること及び生成ポリマーエマルジョンの安定性を保持するために用いられているものであるが、噴霧乾燥など生成重合体の洗浄操作を行わないプラスチゾル用粉粒状重合体の場合、乳化剤は粉粒状重合体に残留して可塑剤と混合されて皮膜形成後においても、生成皮膜の耐水性、力学的強度、耐熱性、接着性等を低下せしめるということが知られている。特にアクリル樹脂系ゾルは塩ビ系のゾルに比べてポリマー自身の親水性もあって水に浸漬した際、塩ビ系に比べて浸水後の引っ張り強度が極端に低下するという問題点を有していた。乳化重合法によるアクリル樹脂の場合、添加量が比較的多いノニオン系乳化剤を用いて合成することが一般的であるため特にその傾向が激しかった。

【0006】 一方、アクリル樹脂系プラスチゾルに配合する可塑剤としては、フタル酸エステル、燐酸エステル、セバシン酸エステル、エポキシ化エステル、ポリエステルなど (特公昭 58-22043 号公報、特公昭 63-66861 号公報)、ベンジルオクチルフタレート (特公平 4-24378 号公報)、フタル酸混基エステル (特開平 7-207100 号公報) などが提案されてきた。

【0007】 しかしながら、上記提案のフタル酸エステルでは、結合アルキル基の炭素数が 6 以下のもの (例えば、フタル酸ジブチル (DBP)) では、初期粘度が低く、アクリル樹脂との相溶性は良いが、粘度安定性が極めて悪く、プラスチゾル調製後 1～2 日後には固化してしまい、プラスチゾルとして成形、加工ができなくなり、又、結合アルキル基の炭素数が 7 以上のフタル酸ジエステルは、粘度安定性は、比較的良好いがアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、必要性能を得るのに十分の量

を配合できないなど実用上問題となる場合があった。

【0008】本発明者らは、先に、可塑剤として安息香酸エステルを用いたアクリルゾル組成物が相溶性が良く、しかもプラスチックの粘度安定性がよいことを見いだしている（特願平9-34120号公報）。しかしながらアクリル樹脂系ゾルは塩ビ系のゾルに比べてポリマー自身の親水性もあって、プラスチック成形塗膜が水がかかったり、浸漬されるような用途の場合、膨潤したり、強度が低下するといった耐水性が問題となる場合があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アクリル樹脂系ゾルで可塑剤への分散性、相溶性に優れ、貯蔵安定性、低粘度、塗工性といった良好なゾル物性を有し、かつ耐水性に優れた硬化塗膜を成膜できる（シート性）プラスチック組成物及び成形物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アクリル樹脂と可塑剤との相溶性及びゾル皮膜の耐水性を詳細に研究した結果、ソープフリー乳化重合方法で得られた（乳化剤を添加せずに乳化重合して得られた）アクリル系樹脂のプラスチックは粘度の安定性が良好で、且つ皮膜の耐水性が大きく向上することを見だし本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、ソープフリー重合方法で得られた粉粒状アクリル系樹脂（A）と可塑剤（B）とからなることを特徴とするプラスチック組成物、好ましくは粉粒状アクリル系樹脂（A）が、[A-1] 酸価30～300のカルボキシル基含有重合体及び／又はそのアルカリ塩からなる乳化成分存在下に、[A-2] エチレン性不飽和単量体成分を乳化重合して得られたものであること、好ましくはカルボキシル基含有重合体[A-1] とエチレン性不飽和単量体成分[A-2] との重量割合が、固形分比で1/1～1/100であること、好ましくはカルボキシル基含有重合体[A-1] が、-60～30℃のガラス転移温度（Tg）、重量平均分子量が100,000以上であること、カルボキシル基含有重合体[A-1] が、該重合体中の全カルボキシル基の10～50モル%がアンモニアで中和されたものであること、可塑剤（B）が、安息香酸エステルであること、これらを用いたことを特徴とする成形物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のソープフリー乳化重合方法で得られた粉粒状アクリル系樹脂（A）とは、好ましくはカルボキシル基含有重合体[A-1] を乳化剤として、エチレン性不飽和単量体[A-2] を乳化重合して得られるものである。カルボキシル基含有重合体[A-1] は、その酸価は、好ましくは30～300であり、

さらにはその重量平均分子量が好ましくは100,000以上で、且つ、ガラス転移温度（Tg）が好ましくは-60～30℃であり、更には、カルボキシル基の一部をアンモニアで中和したもので、好ましくは10～50モル%中和したものである。該重合体[A-1] 中のカルボキシル基は、重合体に乳化能力を付与するとともにエチレン性不飽和単量体成分[A-2] の乳化重合において使用するためのものである。

【0013】カルボキシル基含有重合体[A-1] に含まれるカルボキシル基の含有量は、カルボキシル基含有重合体[A-1] 及び後重合用単量体成分の乳化重合時の安定性の面から酸価で30以上含まれる必要がある。即ち、カルボキシル基含有重合体[A-1] の酸価が30未満の場合、後重合用単量体成分の乳化重合の安定性及び貯蔵安定性が著しく悪化し良好な重合体水性分散液が得られなくなる。一方、得られる皮膜の耐水性の面からカルボキシル基含有重合体[A-1] に親水性を付与しているカルボキシル基をできるだけ少量に抑制することが好ましく、カルボキシル基含有重合体[A-1] のカルボキシル基の含有量を酸価で300以下とする必要がある。

【0014】即ち、カルボキシル基含有重合体[A-1] の酸価が、300を越えると、粉末乾燥後得られるプラスチック皮膜の耐水性が著しく低下してしまう。カルボキシル基含有重合体[A-1] と、エチレン性不飽和単量体成分[A-2] との重量割合は、後重合用単量体成分の乳化重合時の安定性の面と粉粒状アクリル樹脂の粒径が及ぼすプラスチックの粘度への影響とから固形分重量比で1/1～1/100であることが好ましい。

【0015】即ち、カルボキシル基含有重合体[A-1] の比率が1/100未満の場合、後重合用単量体成分の乳化重合の安定性が著しく悪化し良好な重合体水性分散液が得られなくなる。一方、上記の比率を1/1以下にしないと乳化重合後に得られる樹脂エマルジョンの粒子が細くなり、樹脂乾燥後得られるプラスチックの粘度挙動へ悪影響が出る。

【0016】カルボキシル基含有重合体[A-1] の分子量は、得られるプラスチック皮膜の耐水性等の面から、重量平均分子量で100,000以上が好ましい。

【0017】ここで重量平均分子量とは、カルボキシル基含有重合体[A-1] を構成するポリマーを溶媒（テトラヒドロフラン）に溶解してゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC法）で測定することにより行われるポリスチレン換算での重量平均分子量を示し、測定は後記の実施例にて示される条件で実施される。

【0018】カルボキシル基含有重合体[A-1] のガラス転移温度（Tg）は、後重合用単量体成分の乳化重合の際の重合安定性の面から、カルボキシル基含有重合体[A-1] のガラス転移温度（Tg）を-60～30℃の範囲とすることが好ましい。

【0019】カルボキシル基含有重合体〔A-1〕は後重合用単量体成分の乳化重合の際の重合安定性の面から、カルボキシル基の10～50モル%をアルカリ塩、特に重合液を乾燥した後にアルカリが残りにくいアンモニウム塩とすることが好ましい。

【0020】本発明のカルボキシル基含有重合体〔A-1〕を製造する方法としては、特に特定されるものではないが、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体成分〔A-1-1〕を必須の成分とする単量体成分、その性状に応じて懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合いずれの方法でも製造することができるが、特に、カルボキシル基含有重合体〔A-1〕の重量平均分子量を100,000以上に容易にすることができる点から、水性媒体中で行う懸濁重合または乳化重合で製造することが好ましい。また、カルボキシル基含有重合体〔A-1〕を水性媒体中で製造した場合、カルボキシル基含有重合体〔A-1〕を水性媒体中に分散させる工程が省略でき、カルボキシル基含有重合体〔A-1〕の製造工程と単量体成分〔A-2〕の重合工程を連続して行えるので製造工程を簡素化できる点からも好ましい。

【0021】カルボキシル基含有重合体〔A-1〕を製造する際に用いる単量体成分は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体〔A-1-1〕を必須の成分とするものである。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体〔A-1-1〕としては、分子内にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されず、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸もしくはこれらの半エステルまたはこれらの塩等の不飽和酸類が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。カルボキシル基含有重合体の単量体成分〔A-1〕としては、上記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体〔A-1-1〕とその他のエチレン性不飽和単量体〔A-1-2〕を併用し乳化重合させることにより、上述した酸価30～300のカルボキシル基含有重合体〔A-1〕を製造することができる。

【0022】ここで、その他のエチレン性不飽和単量体〔A-1-2〕としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアクリル酸エステル類；2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-ペンタフル

オロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、 β -（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等のフッ素含有ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、 α -ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル化合物；イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、*N*-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0023】また、その他のエチレン性不飽和単量体〔A-1-2〕として、乳化重合時の安定性、エマルジョンの貯蔵安定性を向上させることを目的として、得られるエマルジョン皮膜の耐水性を低下しない範囲で、スルホン酸基及び／またはサルフェート基（及び／またはその塩）を含有するエチレン性不飽和単量体を併用することができる。

【0024】具体的には例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のビニルスルホン酸類またはその塩、アリルスルホン酸、2-メチルアリルスルホン酸等のアリル基含有スルホン酸類またはその塩、（メタ）アクリル酸2-スルホエチル、（メタ）アクリル酸2-スルホプロピル等の（メタ）アクリレート基含有スルホン酸類またはその塩、（メタ）アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸等の（メタ）アクリルアミド基含有スルホン酸類またはその塩等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0025】本発明の粉粒状アクリル樹脂（A）の主成分となるエチレン性不飽和単量体〔A-2〕は、好ましくはメチルメタアクリレートのホモポリマーまたはコポリマーであり、即ちメタクリル酸メチルを主成分としたポリマーであって、メタクリル酸メチル単量体単独、又は、メタクリル酸メチル単量体に酢酸ビニル等のビニルエステル、スチレン等の芳香酸ビニル、アクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアクリル酸やメタクリル酸及びそのアルキルエステルなどの不飽和化合物を混合したメタクリル酸メチルを主成分とするが挙げられる。

【0026】本発明のアクリルゾルに用いられる粉粒状アクリル系樹脂（A）の分子量は、本発明のアクリルゾ

ルの用途により異なるものの、重量平均分子量で30,000~3,000,000が好ましい。重量平均分子量が30,000より少ない場合には、得られたアクリル重合体粒子は可塑剤に溶解しやすくなる傾向にあり、重量平均分子量が3,000,000より大きい場合には、乳化重合でアクリル重合体粒子を製造することが難しくなる傾向にあり、また、得られるアクリルゾルの加熱成膜性が低下するため好ましくない。

【0027】本発明に用いる粉粒状アクリル系樹脂

(A)の製造方法は、まずカルボキシル基含有重合体[A-1]の存在下、エチレン性不飽和単量体成分[A-2]の乳化重合を行うことによって樹脂エマルジョンを得る。その際、樹脂エマルジョンの粒径を肥大化・均一化するためシード重合を行っても良い。得られた乳化重合液をスプレードライ法、パルスドライ法等により噴霧乾燥する事により製造される。

【0028】粉粒状アクリル系樹脂(A)の体積平均粒子径(以下、粒子径と記す)は、加熱成膜性と貯蔵安定性のバランスの点から、一次粒子(樹脂エマルジョンの粒子径)及び/又は一次粒子が噴霧乾燥時に凝集した二次粒子で0.1~100 μ mの範囲であることが好ましい。また、ゾルの粘度と加熱成膜性が良好となることから、0.5~40 μ mの範囲が特に好ましい。この粒子径が大きすぎると得られるゾルは塗工性が不良となるなどの弊害を生じる。また、加熱成膜時に可塑剤の拡散が不良となり、完全なゲル化が起こらないため、可撓性が著しく劣る硬化塗膜になる。また、粒子径が小さすぎると、アクリルゾルの粘度が高くなる、チキン性が増加するなどの傾向にあり、また、貯蔵安定性が不十分となる傾向にもある。従って、用途に応じた要求性能に合わせ、粒子径を最適化することが好ましい。

【0029】本発明の可塑剤(B)とは、本発明の効果を損なわないものであれば可塑剤として使用できるが、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤;トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル系可塑剤などが挙げられる。好ましく安息香酸エステル系可塑剤である。安息香酸エステルとは、安息香酸とジオールとのエステル化合物である。該エステルの合成に用いられる安息香酸には、トルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、クミン酸、テトラメチル安息香酸等の安息香酸派生物も含まれる。又該エステル化合物の合成に用いられるジオールのアルキル基の炭素数は、プラスチック組成物の初期粘度と粘度安定性から好ましくは3~12である。

【0030】このジオールとしては、例えば、1,3ブタンジオール、3,5メチルペンタンジオール、2メチル1,8オクタンジオール、1,9ノナンジオール、

1,10デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量200~600)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(分子量300~800)等が挙げられ、これらを混合して用いても良い。該安息香酸エステルと粉粒状アクリル樹脂との相溶性を維持しながら、プラスチック組成物の粘度安定性を向上するためには該エステルのジオール成分はアルキレンエーテルグリコールが特に好ましい。

【0031】この安息香酸エステルの製造は、安息香酸とジオールとエステル化反応触媒とを投入し、通常のエステル化反応によって容易に合成できる。安息香酸とジオールとのエステル化は、少なくとも安息香酸が、ジオールの片方にエステル結合する必要があるため、安息香酸とジオールとの仕込み比率は、好ましくはジオール1モルに対して安息香酸を1~2.5モルである。従って、本発明の安息香酸エステルは、ジオールの両末端及び/又はジオールの片末端に安息香酸のエステル結合した混合、単独化合物を言う。更にエステル化反応を容易にするために少量の溶剤を添加しても良い。

【0032】本発明の可塑剤(B)は、好ましくは粉粒状アクリル系樹脂(A)100重量部に対して50~150重量部配合され、特に好ましくは、80~120重量部配合される。

【0033】本発明のプラスチック組成物には、好ましくは安息香酸が適しているが、安息香酸エステル以外の可塑剤を一部又は全部置き換えて使用しても良い。使用する可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、隣酸エステル、セバシン酸エステル、エポキシ化エステル、ポリエステルなどの可塑剤が挙げられる。また必要に応じて、充填剤、顔料、発泡剤、接着剤、その他の添加剤および成形、加工上必要であれば、粘度調整剤としてアクリル樹脂を溶解しない有機溶剤、界面活性剤等を配合することができる。

【0034】本発明の成形物は、スプレッドコーティング、ディッピング法、注型、回転成形、スラッシュ成形方法等により、本発明のアクリルプラスチック組成物を成形・溶融(好ましくは150~200℃)して製造される。

【0035】用途としては壁装材、床材、レザー、鋼板アンダーコート材、缶コート、フィルム、工業部品、電気絶縁部品、玩具・雑貨、自動車内装材などがある。

【0036】本発明は、プラスチックの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後でも耐水性の優れたアクリル樹脂系プラスチック組成物を得ることができる。

【0037】

【作用】本発明によれば、乳化剤及びその他の分散安定

剤を使用しない為、安定でしかも粒径の大きい樹脂エマルジョンが製造でき、噴霧乾燥後の樹脂を可塑剤で分散させたプラスチックの粘度安定性、ゾル皮膜の耐水性、力学的強度等の諸物性、とりわけ耐水性に優れたゾル成形品が得られる。

【0038】

【実施例】次に、本発明を、実施例、比較例により詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部および%は特に断わりのないかぎりすべて重量基準であるものとする。

【0039】[参考例1]

<カルボキシル基含有重合体[A-1]の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水250部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。攪拌下、過硫酸アンモニウム0.5部を添加し、続いてn-ブチルアクリレート50部、スチレン25部、メタクリル酸25部からなる単量体混合物を反応容器内温を80±2℃に保ちながら60分間かけて滴下し重合せしめた。滴下終了後同温度にて60分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、アンモニア水でPH6に調整し、更に固型分濃度が20.0%になるように脱イオン水で調整し、カルボキシル基含有重合体[A-1]の水性分散液を製造した。

【0040】<粉粒状アクリル系樹脂(A)の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に、脱イオン水320部、上記で得られたカルボキシル基含有重合体[A-1]水性分散液125部(固型分25部)を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。

【0041】攪拌下、過硫酸アンモニウム0.3部を添加し、続いて、メチルメタクリレート100部(単量体成分[A-2])を反応容器内温を80±2℃に保ちながら120分間かけて滴下し重合せしめた。滴下終了後同温度にて60分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、アンモニア水でPH6に調整し、更に固型分濃度が20.0%になるように脱イオン水で調整し、100メッシュ金網で濾過した。

【0042】引き続いて、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂[S1]を得た。得られたアクリル樹脂[S1]は分子量が90万で、レーザー式粒度分布測定装置(堀場製作所製(株)製:HORIBA LA-910)で測定した乳化重合液の平均粒径は0.4μであり、噴霧乾燥後の平均粒径は15μであった。

[参考例2]

<従来の乳化重合法によるアクリル樹脂の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水を420部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、;商品名:エマルゲン910)9.6部及びメタクリル酸メチル3

00部を仕込んで、窒素雰囲気中、150rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。しかる後、過硫酸アンモニウムの0.6部とイオン交換水90部とから成る触媒液を、窒素雰囲気下で4時間にわたって滴下し、反応を行った。更に、80℃に昇温して1時間保持後、反応を終了した。引き続いて、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂[S2]を得た。得られたアクリル樹脂[S2]は分子量が90万で、レーザー式粒度分布測定装置(堀場製作所製(株)製:HORIBA LA-910)で測定した乳化重合液の平均粒径は0.08μであり、噴霧乾燥後の平均粒径は21μであった。

【0043】[参考例3]

<従来の乳化重合法によるカルボキシル基含有アクリル系共重合体の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水を420部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、;商品名:エマルゲン910)9.6部及びメタクリル酸メチル282部、メタクリル酸18部を仕込んで、窒素雰囲気中、150rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。しかる後、過硫酸アンモニウムの0.6部とイオン交換水90部とから成る触媒液を、窒素雰囲気下で4時間にわたって滴下し、反応を行った。更に、80℃に昇温して1時間保持後、反応を終了した。引き続いて、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂[S3]を得た。得られたアクリル樹脂[S3]は分子量が90万で、レーザー式粒度分布測定装置(堀場製作所製(株)製:HORIBA LA-910)で測定した乳化重合液の平均粒径は0.25μであり、噴霧乾燥後の平均粒径は25μであった。

【0044】[参考例4]

<カルボキシル基含有重合体[A-1]の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水250部を入れ、窒素を吹き込みながら80℃まで昇温した。攪拌下、過硫酸アンモニウム0.5部を添加し、続いてn-ブチルアクリレート50部、スチレン25部、メタクリル酸25部及び反応性乳化剤としてアデカリアソープSE10(旭電化(株)製;エチレン性不飽和基含有エーテルスルフォネート)0.3部を添加し、からなる単量体混合物を反応容器内温を80±2℃に保ちながら60分間かけて滴下し重合せしめた。滴下終了後同温度にて60分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、アンモニア水でPH6に調整し、更に固型分濃度が20.0%になるように脱イオン水で調整し、カルボキシル基含有重合体[A-1]の水性分散液を製造した。

<粉粒状アクリル系樹脂(A)の製造>攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に、脱イオン水380部、参考例4上記で得られたカル

ボキシル基含有重合体〔A-1〕水性分散液 50 部（固型分 10 部）を入れ、窒素を吹き込みながら 80℃まで昇温した。

【0045】攪拌下、過硫酸アンモニウム 0.3 部を添加し、続いて、メチルメタクリレート 11.5 部（単量体成分〔A-2〕）を反応容器内温を 80±2℃に保ちながら 120 分間かけて滴下し重合せしめた。滴下終了後同温度にて 60 分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、アンモニア水で PH6 に調整し、更に固型分濃度が 20.0% になるように脱イオン水で調整し、100 メッシュ金網で濾過した。引き続いて、かくして得られた反応液を、アトマイザー式噴霧乾燥機にて乾燥せしめて粉粒状アクリル樹脂〔S1〕を得た。得られたアクリル樹脂〔S1〕は分子量が 90 万で、レーザー式粒度分布測定装置（堀場製作所製（株）製：HORIBA LA-910）で測定した乳化重合液の平均粒径は 0.7 μm であり、噴霧乾燥後の平均粒径は 13 μm であった。

【0046】〔実施例 1〕参考例 1 の樹脂〔S1〕100 部に対して、トリプロピレングリコールジベンゾエート 80 量部を添加し、室温で撹拌機で 10 分間混練した後、1000 ml ビーカーに移し替え、減圧下で混入している空気を脱泡除去してアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。

【0047】得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、性能評価を行うために初期粘度測定、粘度安定性試験、シート化試験および相溶性試験を行い、結果を表 1 に示した。試験方法は以下の通りである。まず、得られたプラスチゾル組成物の一部を 200 ml ビーカーに移し、初期粘度測定および粘度安定試験に使用し、残りをシート化試験、相溶性試験に使用した。

【0048】粘度測定

（イ）初期粘度：プラスチゾル組成物調製後、2 時間、25℃恒温室に放置後、BM 型粘度計で測定した。単位はポイズで表した。プラスチゾルの粘度が 500 ポイズ以上のものは成形加工が困難である。

【0049】（ロ）粘度安定性試験：初期粘度を測定したプラスチゾル組成物を 20℃恒温室に放置し、7 日放置後の粘度を上記（イ）と同様にして測定し、初期粘度に対する 10 日放置後の粘度の粘度上昇倍率（A1 と記す）を求めた。なお、A1 が 1 に近いほどプラスチゾルは、粘度安定性が優れていることを示し、A1 が 2.5 以上のものは安定的な成形加工上問題がある。

【0050】シート化試験：プラスチゾル組成物をガラス板上に 0.5 mm の厚さに流延し、180℃×10 分の条件で熔融ゲル化してシートを生成させ、次いで冷却後、得られたシートをガラス板よりとりはずし、測定試料とした。

【0051】（シート強度試験）シート化試験で作成したシートから JIS 3 号ダンベルの型に打ち抜き試験片とし、引張試験での破断強度を下記の条件で測定し

た。

引張試験機；島津（株）製オートグラフ AG-5000C

引張速度（クロスヘッドスピード）；200 mm/分
チャック間距離；50 mm

【0052】（シート化試験の評価基準）

○：十分な強度と、伸びを有するシートが得られた。

△：シートは得られたが、強度、伸び共に不十分であった。

×：シートが得られなかった。

【0053】（耐水性）

<吸水率及び耐水試験後の引張試験>シート化試験で作成した JIS 3 号ダンベル試験片の重量を測定（W₀）し試験シートとした。試験シートを常温水中に 7 日間浸漬し、引き上げてシート表面の水分を軽く拭き取った後、重量を測定（W₁）した。下記計算式により試験片の吸水率を求めた。

【0054】さらにその試験片を一昼夜放置後、シート化試験と同じ条件で、引張試験を行ってその残率を測定した。

【0055】

【式 1】

$$\text{吸水率 (重量\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

【0056】（相溶性）シート化試験で作成したシートの一部を 20℃、65% RH の恒温、恒湿室に放置し、15 日後に、シート表面への可塑剤のブリードの程度を官能判定によって評価した。

【0057】（相溶性の評価基準）

○：ブリードしていなかった。

△：かすかにブリードしていた。

×：激しくブリードしていた。

【0058】〔比較例 1〕実施例 1 における参考例 1 の樹脂〔S1〕100 部を参考例 2 の樹脂〔S2〕100 部に代えたことの他は、実施例 1 と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物は粘度が高すぎてシート試験片が作成できなかったため以後の物性評価をやむなく中止した。

【0059】〔比較例 2〕実施例 1 における、参考例 1 の樹脂〔S1〕100 部を参考例 3 の樹脂〔S3〕100 部に代えたことの他は、実施例 1 と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例 1 と同様に性能評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0060】〔実施例 2〕実施例 1 における、参考例 1 の樹脂〔S1〕100 部を参考例 4 の樹脂〔S4〕100 部に代えたことの他は、実施例 1 と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアク

リル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例 1 と同様に性能評価を行い、結果を表 1 に示した。

* 【 0 0 6 1 】

* 【 表 1 】

実 施 例 比 較 例	1	2	1	2
樹脂配合				
参考例樹脂 (S 1)	100			
参考例樹脂 (S 2)			100	
参考例樹脂 (S 3)				100
参考例樹脂 (S 4)		100		
物 性				
配合物粘度 (ポイズ)	143	125	685	193
粘度安定性	○	○	×	○
(粘度上昇率)	1.6	1.4	2.5	1.6
シート化試験				
常態物性	○	○	試	○
抗張力 (Kg/cm ²)	115	121	片	101
伸 び (%)	245	223	作	201
耐水性試験	○	○	成	×
吸水率 (%)	5.5	7.2	で	16
抗張力残率 (%)	68	63	き	37
伸 び残率 (%)	145	123	ず	112
相溶性試験	○	○		○

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂系プラスチゾルは、粉粒状アクリル系樹脂を製造する際に乳化剤及びその他の分散安定剤を全く使用しない、或いは使用量を極少量に減じた方法であるため安定な樹脂エマルジョンが製造でき、且つ、乾燥後得られる粉粒状アクリル樹脂を用いたプラスチゾル皮膜の耐水性、力学的強度等の諸物性が非常に優れた成形品が得られる。

※

※ 【 0 0 6 3 】 該プラスチゾル組成物は、塩化ビニル樹脂製プラスチゾルと同様に成形加工、製品化することが可能となる。また、アクリル樹脂系プラスチゾルの焼き付け温度は、塩化ビニル樹脂プラスチゾルより、低いので、エネルギーコストの低減につながる。また、塩化ビニル樹脂を使用しないので、近年、問題となってきた環境問題にも適応するものである。